



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 159 269** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 10 L 1/00, 1/18, C 10 M 171/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

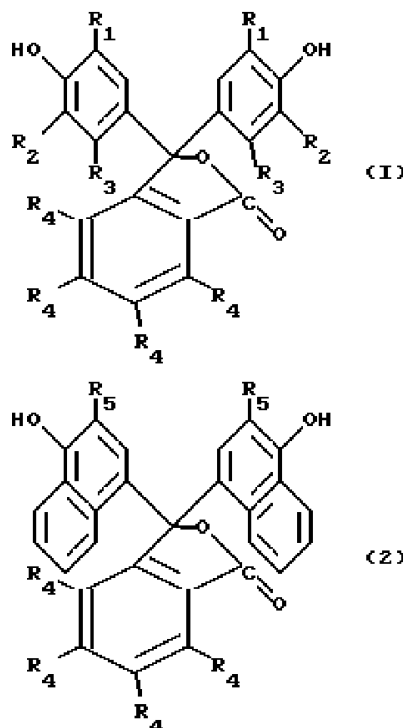
(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97117173/04, 02.04.1996
(24) Дата начала действия патента: 02.04.1996
(30) Приоритет: 13.04.1995 US 08/421.327
(46) Дата публикации: 20.11.2000
(56) Ссылки: GB 361310 A, 18.11.1931. WO 96/00272 A1, 04.01.1996. SU 1219639 A, 23.03.1986. US 4735631 A, 05.04.1988.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 13.10.1997
(86) Заявка РСТ: US 96/04667 (02.04.1996)
(87) Публикация РСТ: WO 96/32462 (17.10.1996)
(98) Адрес для переписки: 191186, Санкт-Петербург, а/я 230, "АРС-ПАТЕНТ", Рыбакову В.М.

(71) Заявитель: ЮНАЙТЕД КОЛОР МЭНЬЮФЕКЧУРИНГ, ИНК. (US)
(72) Изобретатель: СМИТ Майкл Дж. (US), ДЕСАЙ Бхарат (US)
(73) Патентообладатель: ЮНАЙТЕД КОЛОР МЭНЬЮФЕКЧУРИНГ, ИНК. (US)

(54) КОМПОЗИЦИЯ, ВКЛЮЧАЮЩАЯ НЕФТЕПРОДУКТ И МАРКЕР, СПОСОБ И РАСТВОР ДЛЯ МАРКИРОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТА И СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТА

(57) Изобретение относится к бесцветным или почти бесцветным соединениям, используемым для маркировки нефтепродуктов, а также к способу маркирования нефтепродуктов, способу идентификации нефтепродукта и раствору для маркирования нефтепродуктов. В композиции, способах и растворе в качестве маркера используют соединения, описываемые общей формулой 1 или 2, где R₁ - алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода; R₂ и R₃ - водород, алкильные или алкоксильные группы; R₄ - бром, хлор или водород и R₅ - атом водорода, или алкильная, или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода; за исключением тимолфталейна. Изобретение расширяет ассортимент используемых маркеров. 4 с. и 26 з.п. ф-лы, 1 табл.





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 159 269** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 10 L 1/00, 1/18, C 10 M**
171/00

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

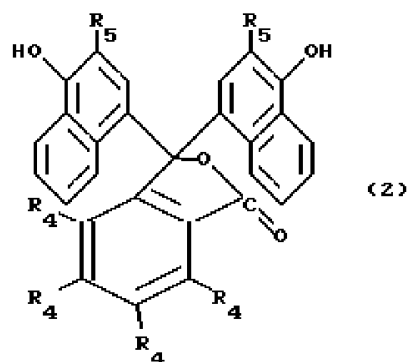
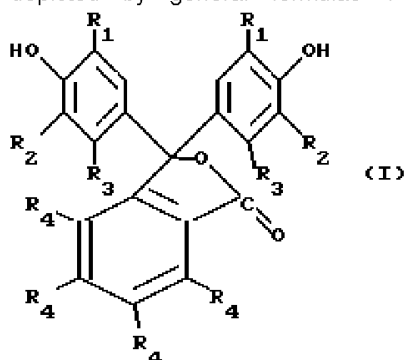
(21), (22) Application: 97117173/04, 02.04.1996
 (24) Effective date for property rights: 02.04.1996
 (30) Priority: 13.04.1995 US 08/421.327
 (46) Date of publication: 20.11.2000
 (85) Commencement of national phase: 13.10.1997
 (86) PCT application:
 US 96/04667 (02.04.1996)
 (87) PCT publication:
 WO 96/32462 (17.10.1996)
 (98) Mail address:
 191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230,
 "ARS-PATENT", Rybakovu V.M.

(71) Applicant:
 JuNAJTED KOLOR MEhN'JuFEKChJuRING, INK.
 (US)
 (72) Inventor: SMIT Majkl Dzh. (US),
 DESAJ Bkharat (US)
 (73) Proprietor:
 JuNAJTED KOLOR MEhN'JuFEKChJuRING, INK.
 (US)

(54) COMPOSITION INCLUDING PETROLEUM PRODUCT AND MARKER, METHOD AND MARKING SOLUTION FOR PETROLEUM PRODUCT, AND METHOD FOR IDENTIFYING PETROLEUM PRODUCT

(57) Abstract:

FIELD: petroleum processing. SUBSTANCE: invention relates to colorless or nearly-colorless compounds used for marking petroleum products, in particular to compounds other than thymol-phthaleine and depicted by general formulas 1 and 2:
 (1),



which R₁ is alkyl or alkoxy group each containing up to 8 carbon atoms; R₂ and R₃ are hydrogen, alkyl or alkoxy groups; R₄ bromine, chlorine, or hydrogen; and R₅ hydrogen atom, alkyl or alkoxy group each containing up to 8 carbon atoms. EFFECT: increased assortment of markers. 30 cl, 4 tbl

Настоящее изобретение относится к бесцветным или почти бесцветным соединениям-маркерам и к способам маркирования нефтепродуктов с использованием этих соединений. Оно относится также к композициям нефтепродуктов, содержащим подобные маркеры, к способам идентификации нефтепродуктов, с использованием растворов, содержащих маркеры, и к способам обесцвечивания проявленного маркера для восстановления первоначального вида топлива, чтобы можно было объединять это топливо и топливо с непроявленным маркером, избегнув тем самым необходимости специального выделения из топлива потенциально опасного экстракта маркера, как это делалось в известных способах.

Уровень техники

Маркером является вещество, которое может быть использовано для маркировки нефтепродуктов с целью их идентификации. Маркер растворяется в жидкости, подлежащей идентификации, и затем детектируется с помощью простых физических или химических тестов маркированной жидкости. Иногда использование маркеров требуется правительством для проверки уплаты налога на соответствующий сорт топлива. Нефтяные компании также маркируют свою продукцию, чтобы помочь в выявлении тех, кто разводит или модифицирует их продукты. Эти компании часто идут на большие затраты для того, чтобы обеспечить уверенность в том, что их маркированные нефтепродукты отвечают установленным стандартам, например, по летучести и октановому числу, и чтобы обеспечить эти продукты эффективным набором добавок, содержащим детергенты и другие компоненты. Покупатели доверяют наименованию и обозначениям уровня качества, когда хотят убедиться, что приобретаемый продукт имеет желаемое качество.

Нечестные продавцы бензина могут увеличить свои доходы при продаже продуктов более низкого качества по цене, которую покупатели готовы платить за продукт с маркировкой высокого качества. Более высокие доходы могут быть получены также просто разбавлением маркированного продукта продуктом более низкого качества. Уличить продавцов, которые заменяют один продукт другим или смешивают маркированные продукты с продуктами более низкого качества, в случае бензина довольно сложно, так как в смешанных продуктах, по данным качественного анализа, будут присутствовать все компоненты. Отличительные ингредиенты маркированных продуктов обычно присутствуют в таких малых количествах, что количественный анализ обнаружения разбавления продуктами более низкого качества сложен, трудоемок и дорог.

Известны маркерные системы для топлива и других нефтепродуктов, однако присущие им недостатки существенно ограничивают их эффективность. Например, некоторые из них утрачивают со временем свои цветовые свойства, в результате чего значительно затрудняется их детектирование при длительном хранении. Кроме того, реактивы,

используемые для получения цвета маркера, часто трудно приготовить. Более того, некоторые маркирующие реактивы разрушаются в воде. Это приводит к тому, что такие маркеры теряют свою эффективность при хранении в емкостях, содержащих какое-то количество воды.

Композиции согласно настоящему изобретению содержат соединения, обычно называемые гидроксифталеинами. Некоторые из них широко используются в качестве визуальных индикаторов pH в сфере лабораторной кислотно-основной титриметрии. Некоторые соединения были также рекомендованы как подходящие для определенных биомедицинских применений; однако их использование в качестве маркеров для топлив на основе нефтепродуктов и добавок к ним является уникальным.

Схожее соединение, которое уже рассматривалось в отношении применения в качестве маркера, - это фенолфталеин. Его использование было предложено в 1994 г. Агентством по Охране Окружающей Среды США, при поддержке которого были также проведены испытания данного соединения в области нефтепереработки. Испытания оказались неудачными, поскольку фенолфталеин не обладает адекватной растворимостью в топливах на базе нефти при концентрациях, требуемых от маркера. Это являлось причиной частичной кристаллизации фенолфталеина из топлива и приводило к недостаточно выраженной способности функционировать как маркер, а также к загрязнению нефтеперегонного оборудования, трубопроводов и т.д. Кроме того, фенолфталеин имеет довольно высокую растворимость в воде и частично экстрагируется из маркированного топлива в слой воды, который часто аккумулируется на дне резервуаров для хранения топлива, что делает его непригодным в качестве количественного маркера для топлива. Более того, он особенно чувствителен к щелочности реактива для экстракции или проявления маркера. Если значение pH водного экстрагента менее 10,5, экстракция происходит медленно и неполно, однако при pH выше 11 фенолфталеин быстро образует бесцветный трианион.

Известны также композиции на основе нефтепродуктов с добавлением обнаружимого количества маркера, например, тимолфталеина (см., например, патент Великобритании N 361310, 1931 г.). В указанном патенте описаны также способ маркирования нефтепродукта, включающий добавление обнаружимого количества маркера, который приобретает цвет при контакте с проявляющим реагентом, и способ идентификации продукта, содержащего маркер, включающий отбор пробы этого маркированного нефтепродукта и добавление в пробу проявляющего реагента, при контакте с которым маркер приобретает хорошо заметную окраску. В этом же патенте описан раствор для маркирования нефтепродукта, содержащий маркер и растворитель для него, смешиваемый с нефтепродуктом.

Несмотря на известность различных веществ, включая тимолфталеин, которые, с той или иной степенью эффективности могут быть применены в составе маркирующих растворов с целью идентификации различных

видов нефтепродуктов, проблема расширения ассортимента маркеров, дающих оптимальные результаты применительно к различным условиям их использования и различных составов нефтепродуктов, продолжает оставаться актуальной и нетривиальной.

Сущность изобретения

В связи с этим задача, на решение которой направлено настоящее изобретение, заключается в разработке новых растворов для идентификации широкого класса нефтепродуктов (включающего, в частности, бензин, дизельное топливо, топливный мазут, керосин и осветительное масло) и, соответственно, новых композиций на основе нефтепродуктов и этих новых растворов, а также новых способов маркирования и идентификации нефтепродуктов.

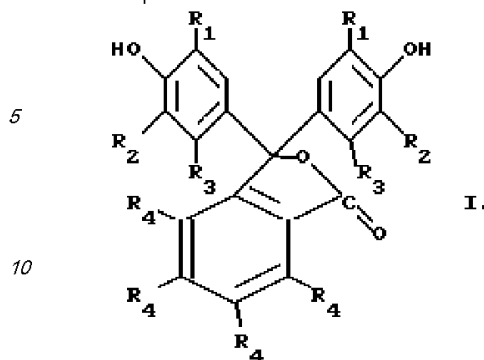
Настоящее изобретение обеспечивает создание маркирующих растворов, которые невидимы в жидких продуктах на базе нефти при эффективном уровне концентрации, но приобретают отличительный цвет, будучи экстрагированы из соответствующего продукта с помощью соответствующего проявляющего реактива. Реактивы, используемые для проявления цвета, сами по себе удобны в обращении и при их утилизации.

Вещества, используемые согласно настоящему изобретению, обладают повышенной растворимостью в топливах на базе нефти и пониженной растворимостью в нейтральной воде. Их склонность к образованию трианиона и к частичному обесцвечиванию дианиона в присутствии сильных щелочей также минимизирована. Представляется, что эти преимущества обусловлены присутствием в маркерах согласно настоящему изобретению алкильной или алкоксильной группы, смежной с гидроксильной группой, способной к ионизации.

То обстоятельство, что маркеры, используемые при осуществлении настоящего изобретения, при их эффективной концентрации не придают топливам на базе нефти заметной окраски, делает их пригодными для маркирования широкого набора нефтепродуктов. Так, в настоящее время они могут быть полезны для маркирования дизельного топлива с низким содержанием серы. Правила, выпущенные Федеральным Правительством США, запрещают добавлять в такое топливо какие-либо красители или близкие к ним вещества, которые при эффективных уровнях концентрации придадут им какой-либо цвет. Данные правила препятствуют применению в качестве маркеров топлив на базе нефти различных интенсивно окрашенных веществ, предложенных ранее, например в патентах США N 5156653, N 5205840, N 4764474 и N 4735631 (эти вещества включаются в уровень техники для настоящего изобретения путем ссылки на указанные патенты).

Настоящее изобретение включает маркерные растворы и композиции, содержащие жидкий нефтепродукт и обнаружимое количество маркера, который является производной 1(3H) изобензофуранона и выбран из группы, состоящей из соединений, описываемых формулой (I), за исключением

тимолфталейна:

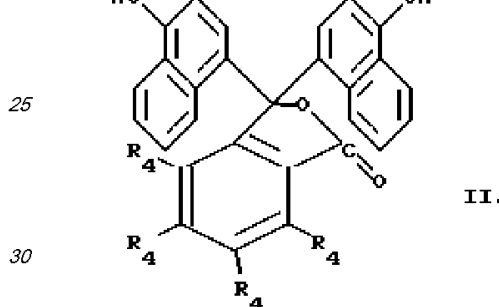


15 где R₁ - алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода; R₂ и R₃ - водород, алкильные или алкоксильные группы; R₄ -

любая комбинация брома, хлора или

20 водорода;

или формулой (II):



Здесь R₁-R₄ являются такими же радикалами, как это описано выше, а R₅ - это водород, алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода.

35 При этом в соединениях (I) и (II) суммарное количество алкильных атомов углерода в позициях R₁, R₂, и R₃ предпочтительно выбирается не

40 превышающим 12.

Согласно предпочтительному варианту, композиция по настоящему изобретению содержит указанный маркер в количестве не менее 0,5 м.д., например, не менее 5 м.д. или от около 0,5 до около 100 м.д.

45 Настоящее изобретение включает также способ маркирования жидкого нефтепродукта, заключающийся в добавлении в него обнаружимого количества маркера, выбираемого из группы, состоящей из соединений, описываемых приведенными выше формулой (II) и формулой (I), за исключением тимолфталейна. Маркер предпочтительно добавляют в количествах, указанных выше, причем при добавлении его к указанному нефтепродукту маркер

50 предпочтительно находится в жидком состоянии.

Настоящее изобретение относится также к способу идентификации жидкого нефтепродукта путем отбора пробы жидкого нефтепродукта, содержащего обнаружимое количество описанного выше маркера, добавления проявляющего реактива в эту пробу для проявления цвета (окрашивания).

Окрашивание пробы возникает вследствие основного гидролиза с образованием окрашенного дианиона. Соответственно,

проявляющий реактив предпочтительно содержит сильное основание, желательно, выбранное из группы, состоящей из гидроокисей щелочных металлов. В этом случае он имеет pH от 10 до 14. Проявляющий реактив может также являться гидроокисью четвертичного аммония и иметь pH от 11 до 13. При этом в пробу предпочтительно добавляют экстрагирующую среду, причем экстрагирующую среду и жидкий нефтепродукт комбинируют в соотношении примерно 1 к 17 по объему.

Экстрагирующая среда является смесью, содержащей воду и усилитель фазового разделения, который выбирают из группы, состоящей из алифатических спиртов, ароматических спиртов, гликолей и гликолевых эфиров. Указанная смесь включает соединение гидроокиси четвертичного аммония.

Предусматривается также, что для придания маркированному нефтепродукту первоначального вида окрашенный проявленный маркер нейтрализуют добавлением кислоты.

Настоящее изобретение охватывает также раствор для маркирования нефтепродуктов, содержащий описанный выше маркер и растворитель для маркера, смешиваемый с нефтепродуктом. При этом маркер при вводе его в указанный нефтепродукт визуально не обнаружим.

Растворитель предпочтительно выбирается из группы, состоящей из ароматических углеводородов, ароматических спиртов и апротонных растворителей. При этом раствор согласно настоящему изобретению содержит по весу примерно 5 - 50% (например, 15 - 25%) маркера и примерно 50 - 95% (например, 75 - 85%) растворителя.

В одном из предпочтительных вариантов раствор по настоящему изобретению содержит по весу примерно 5 - 50% (предпочтительно, примерно 10 - 30%) маркера, примерно 0 - 90% (предпочтительно, примерно 30 - 80%) ароматических растворителей и примерно 5 - 50% (предпочтительно, примерно 10 - 40%) апротонных растворителей.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Маркирующие растворы согласно настоящему изобретению могут добавляться к любым жидким нефтепродуктам, таким как топлива, жидкие смазочные масла и консистентные смазки. Примерами жидких нефтепродуктов, к которым относится настоящее изобретение, могут служить бензин, дизельное топливо, топливный мазут, керосин и осветительное масло. Маркер, будучи проявлен, обнаруживается визуально в широком диапазоне концентраций, однако предпочтительным является уровень не менее 0,5 - 5 м.д., а самым предпочтительным - интервал концентраций от примерно 0,5 м.д. до примерно 100 м.д.

Поскольку маркеры, вводимые в нефтепродукты, практически бесцветны, их присутствие обнаруживается в результате их реакции с проявителем или проявляющим реактивом. Для использования в рамках настоящего изобретения проявляющий реактив должен содержать сильное основание, такое как гидроокись щелочного

металла или, более предпочтительно, гидроокись четвертичного аммония. Уровень pH для проявляющего реагента лежит в пределах примерно от 10 до 14 и предпочтительно от 11 до 13.

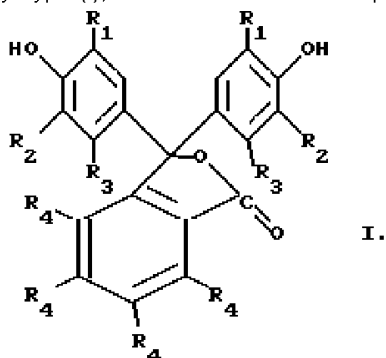
Представляется, что при контакте с указанными основаниями маркер ионизируется с быстрым образованием интенсивно окрашенного дианиона. Интенсивность окраски маркера обеспечивает его легкое визуальное обнаружение. В том случае, если требуется только качественное обнаружение присутствия маркера, окрашенное маркером ("проявленное") топливо может быть возвращено обратно в исходную емкость для последующего использования. Таким образом, маркер и проявляющий реагент сжигаются или используются вместе с нефтепродуктом, без накопления каких-либо потенциально опасных отходов, подлежащих специальной обработке, например, в результате тестов прямо в условиях дороги. До возврата "проявленной" на присутствие маркера пробы топлива в исходную емкость, проявленный маркер может быть обесцвечен добавлением кислоты, смешиваемой с топливом, предпочтительно карбоновой кислоты, такой как олеиновая или стеариновая. Благодаря этому топливо в исходной емкости не будет окрашиваться в результате добавления в него "проявленного" топлива, в котором может содержаться активный, непрореагировавший проявитель.

В случае если окраска проявленного маркера маскируется другими окрашенными агентами, присутствующими в нефтепродукте, цветной маркер может быть сделан видимым путем его экстракции в экстрагирующую среду. Эта операция может быть выполнена путем добавления к пробе в качестве экстрагирующей среды одной воды, однако предпочтительным является применение для этой цели смесей воды и сильных разделителей фаз, таких как алифатические спирты, гликоли или гликолевые эфиры. Использование подобных усилителей способствует более легкому разделению водной и органической фаз. Кроме названных, для стабилизации окрашенного дианиона, или маркера, могут присутствовать и другие вещества, например соли, используемые в качестве буфера pH. Предпочтительные экстрагирующие композиции могут также содержать соединения гидроокиси четвертичного аммония для обеспечения простого способа проявления цвета за счет образования дианиона, или маркера, и для формирования подходящей экстрагирующей среды, в которую немедленно может экстрагироваться проявленный маркер. Могут применяться и другие сильные основания, например гидроокиси щелочных металлов. Для осуществления экстракции маркера экстрагирующую среду и жидкий нефтепродукт предпочтительно комбинируют в соотношении примерно 1 к 17 по объему.

Экстрагированная фаза может визуально наблюдаться для качественного обнаружения присутствия маркеров. Как альтернатива, экстрагированный маркер можно обнаружить и определить его количественное содержание с помощью абсорбционной спектрофотометрии в видимой части спектра. Преимущество техники экстрагирования

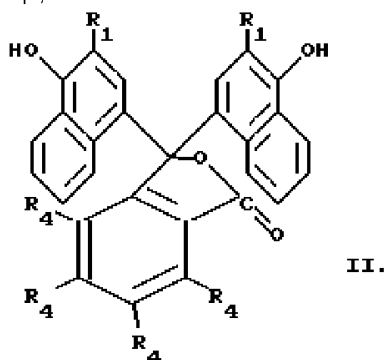
заключается в том, что она обеспечивает возможность повышения концентрации маркера по сравнению с концентрацией в топливе, повышая тем самым чувствительность тестовых процедур.

Маркеры по изобретению соответствуют структуре (I), за исключением тимолфталейна:



Здесь R₁ - алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода; R₂ и R₃ - водород, алкильные или алкоксильные группы; R₄ - любая комбинация брома, хлора или водорода. Суммарное количество алкильных атомов углерода в позициях R₁, R₂ и R₃ предпочтительно не должно превышать 12.

В качестве альтернативы алкильные атомы углерода в позициях R₂ и R₃ могут являться частью системы нафталинового кольца, как это показано ниже:



Здесь R₅ - это водород, алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода.

Маркеры для использования согласно настоящему изобретению могут быть синтезированы различными подходящими способами, включающими конденсацию одного молярного эквивалента 1,2 фталевой кислоты или, что предпочтительнее, ее ангидрида, с двумя молярными эквивалентами 2-алкилфенола или 1-нафтола, где атом углерода в 4-й позиции по отношению к ароматической гидроксильной группе в 1-й позиции способен участвовать в реакции. Фактическая реакция конденсации начинается под действием нагрева, предпочтительно в присутствии дегидратирующей кислоты, такой как ортофосфорная кислота, серная кислота или метансульфофоскислота, или галоида металла типа используемых в синтезе Фриделя-Крафтса, прежде всего хлориды алюминия, олова или цинка. Последний из названных катализаторов особенно эффективен в случае его применения в технологии синтеза, рекомендованной в

патентах США N 2522939 и 2522940 для синтеза фенолфталейна (описания изобретения к этим патентам полностью включены в данное описание посредством ссылки на них). Комбинация дегидратирующей кислоты и галоида металла по Фриделю-Крафтсу также дает удовлетворительные результаты.

Маркеры могут быть использованы в сухом виде (в виде порошка или кристаллов) или как концентрированный жидкий раствор. Жидкие формы обычно предпочтительнее с точки зрения обращения с ними.

Для получения концентрированного жидкого раствора, содержащего маркер, маркер растворяется в растворителе с образованием неводного раствора, обладающего высокой растворимостью в нефтепродуктах. Применительно к жидким нефтепродуктам подходящими растворителями являются ароматические углеводороды (в особенности алкилированные бензолы, такие как ксилен и нафталины), ароматические спирты, в особенности бензиловый спирт и фенолгликолевый эфир; а также апротонные растворители, подобные формамиду, N,N-диметилформамиду, N,N-диметилацетамиду или 1-метилпирролидону. Эти растворители могут использоваться либо по отдельности, либо в виде подходящих комбинаций. При комбинировании с соответствующими растворителями маркеры в соответствии с настоящим изобретением образуют стабильные жидкие растворы, которые легко растворяются в нефтепродуктах.

Возможность получения маркерных композиций в виде стабильных, текучих растворов делают их особо привлекательными для нефтяной промышленности по сравнению с сухими или твердыми формами, прежде всего в связи с тем, что жидкости удобнее в обращении. Однако могут использоваться и твердые и сухие формы маркеров.

Например, концентрированный жидкий раствор в общем случае может содержать примерно 5 - 50% (по весу) маркера и примерно 50 - 95% (по весу) растворителя. Предпочтительные варианты такого раствора могут содержать 15 - 25% (по весу) маркера и примерно 75 - 85% (по весу) растворителя. Как указывалось выше, подходящие растворители могут включать как апротонные, так и ароматические растворители. Количество апротонных растворителей, вводимых в раствор, зависит от количества добавленного маркера, вязкости раствора, относительной стоимости применяемого апротонного растворителя, а также от других факторов, известных специалистам в данной области. Выбор ароматического растворителя (растворителей) применительно к конкретному концентрированному жидкому раствору производится с учетом типа нефтепродукта, подлежащего маркированию. Например, более летучий растворитель будет выбран при маркировании бензина и менее летучий - для использования в жидких концентрированных растворах при маркировании и идентификации дизельного топлива и топлива для обогрева жилых зданий.

Следующие примеры иллюстрируют

настоящее изобретение, не ограничивая при этом его объем.

Пример 1

В литровую стеклянную колбу при непрерывном перемешивании добавляют 500 граммов безводной метансульфокислоты, 110 граммов фталевого ангидрида и 144 грамма ортокрезол. Смесь нагревают до 40°C и добавляют к ней 40 граммов безводного хлорида алюминия. Смесь нагревают до 85°C и поддерживают при этой температуре в течение 4 часов. Затем ее выливают в холодную воду и нейтрализуют до значения pH, равного 2, с помощью водного раствора гидроокиси натрия. Осажденный продукт фильтруют, промывают холодной водой и высушивают. Выход серовато-белого твердого вещества составляет 160 граммов при содержании ортокрезолфталеина 98,2%. Это эквивалентно 68,1% от теоретически ожидаемого количества.

Пример 2

Процедуру Примера 1 повторяют, заменяя 144 граммов ортокрезол 235 граммами 2 циклогексилфенола. В результате синтеза получено 215,8 граммов кремово-белого твердого вещества с содержанием активного продукта 79,5%, что соответствует 65% от теоретически ожидаемого количества.

Пример 3

400 граммов метансульфокислоты в форме ангидрида добавляют при непрерывном перемешивании в литровую стеклянную колбу. Затем добавляют 195 граммов 1-нафтола (чистота 98%) с последующим добавлением 110 граммов фталевого ангидрида. Реакционную смесь нагревают до 85°C и поддерживают при этой температуре в течение 5 часов. После этого содержимое колбы выливают в емкость, содержащую 1500 миллилитров тщательно перемешиваемой холодной воды, где продукт выпадает в осадок в виде красного гранулированного твердого вещества, соответствующего его оксониевой соли. К перемешиваемой смеси добавляют достаточное количество 40% раствора гидроокиси натрия, чтобы повысить уровень pH до 4. В результате происходит гидролиз оксониевой соли и продукт преобразуется в твердое вещество. Затем продукт фильтруют, промывают холодной водой и высушивают при 70°C. Выход продукта в целом составляет 255 граммов.

Пример 4-11

С использованием реакций синтеза, по существу схожих с описанными в примерах 1 - 3, были также получены и оценены следующие продукты (см. табл. 1).

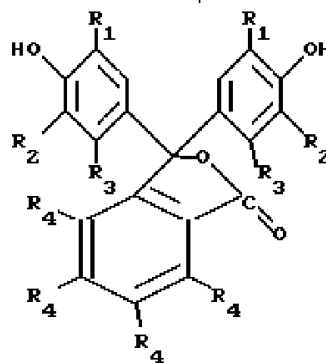
Оценка применимости продуктов, полученных в примерах 1-11, проведена с применением следующих вариантов предлагаемых способов маркирования и идентификации нефтепродуктов, т. е. следующей технологии проявления. 500 граммов раствора соответствующего продукта растворяют в толуоле, доводя объем раствора в мерной колбе до 100 мл. 1,0 мл этого раствора вводят с помощью пипетки в 100 мл высокосортного бензина (приобретенного в розничной продаже), уже окрашенного в красный цвет с помощью 3 миллионных долей Unisol Liquid Red B (торговая марка, используемая фирмой United Color Mfg. для красителя, основным

окрашивающим компонентом которого является C.I. Solvent Red 164) и содержащегося в делительной воронке. Проба бензина содержит в качестве маркера эквивалент 100 м.д. продукта, полученного в одном из вышеописанных примеров. Теперь к маркированному бензину в делительной воронке добавляют 5 мл водного раствора, содержащего 15% хлорида натрия и гидроокись калия в количестве, достаточном для повышения pH до 12. Обе фазы встряхивают вместе в течение двух-трех минут, после чего дают им возможность разделиться. Верхняя бензиновая фаза сохраняет свой светло-красный цвет, но нижняя водная фаза имеет теперь интенсивный цвет, соответствующий цвету маркера (см., например, примеры 4-11). Эту фазу можно отделить и измерить количество красителя с помощью спектрофотометрии на длине волны, соответствующей максимуму его поглощения. Следует отметить, что под влиянием растворителей длины волн, соответствующие максимальному поглощению, могут смещаться относительно приведенных значений при различных условиях наблюдения.

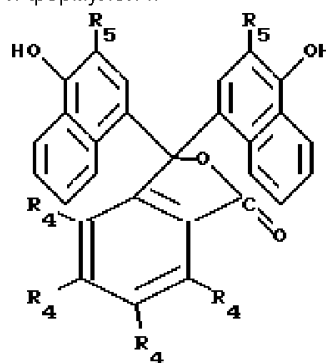
Изобретение было описано применительно к предпочтительным вариантам осуществления. Возможны многочисленные модификации описанного изобретения, не выходящие за пределы изобретения.

Формула изобретения:

1. Композиция, включающая нефтепродукт и обнаружимое количество маркера, который приобретает цвет при контакте с проявляющим реагентом, отличающаяся тем, что маркер выбран из группы, состоящей из соединений, описываемых формулой I, за исключением тимолфталеина



и формулой II



где R₁ - алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода;

R₂ и R₃ - водород, алкильные или алкоксильные группы;

R₄ - бром, хлор или водород;

R₅ - атом водорода, или алкильная, или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода.

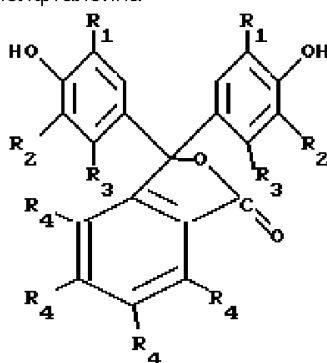
2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что маркер содержится в указанном нефтепродукте в количестве не менее чем 0,5 м.д.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит маркер в количестве не менее чем около 5 м.д.

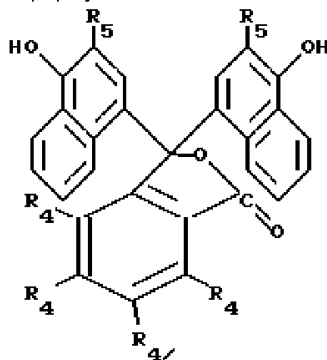
4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит маркер в количестве около 0,5 - 100 м.д.

5. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что суммарное количество алкильных атомов углерода в позициях R₁, R₂ и R₃ выбрано не превышающим 12.

6. Способ маркирования нефтепродукта, включающий добавление в нефтепродукт обнаружимого количества маркера, отличающийся тем, что маркер выбирают из группы, состоящей из соединений, описываемых формулой I, за исключением тимолфталейна



и формулой II



где R₁ - алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода;

R₂ и R₃ - водород, алкильные или алкоксильные группы;

R₄ - бром, хлор или водород;

R₅ - атом водорода, или алкильная, или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что маркер добавляют в количестве не менее чем около 0,5 м.д.

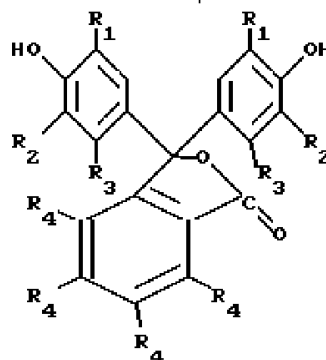
8. Способ по п.7, отличающийся тем, что маркер добавляют в количестве не менее чем около 5 м.д.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что маркер добавляют в количестве от 0,5 до 100 м.д.

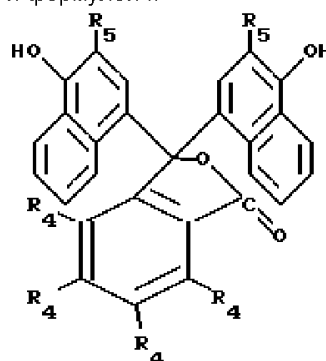
10. Способ по п.9, отличающийся тем, что при добавлении его к указанному

нефтепродукту маркер находится в жидком состоянии.

11. Способ идентификации нефтепродукта, содержащего маркер, включающий: а) отбор пробы нефтепродукта, содержащей обнаружимое количество маркера, и б) добавление проявляющего реактива в указанную пробу, который в контакте с указанным маркером вызывает ее окрашивание, отличающийся тем, что маркер выбирают из группы, состоящей из соединений, описываемых формулой I, за исключением тимолфталейна



и формулой II



где R₁ - алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода;

R₂ и R₃ - водород, алкильные или алкоксильные группы;

R₄ - бром, хлор или водород;

R₅ - атом водорода, или алкильная, или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что окрашивание возникает вследствие основного гидролиза с образованием окрашенного дианиона.

13. Способ по п.2, отличающийся тем, что указанный проявляющий реактив содержит сильное основание.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что указанный проявляющий реактив имеет pH 10 - 14.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что указанное основание выбирают из группы, состоящей из гидроокисей щелочных металлов.

16. Способ по п.14, отличающийся тем, что указанное основание является гидроокисью четвертичного аммония.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что указанный реактив, имеет pH 11 - 13.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что в указанную пробу добавляют экстрагирующую среду.

19. Способ по п.18, отличающийся тем, что экстрагирующую среду и жидкий

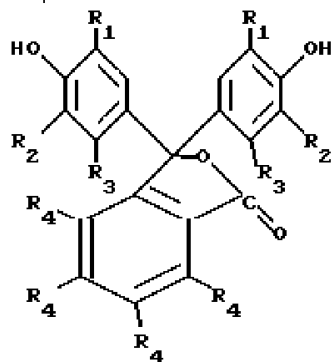
нефтепродукт комбинируют в соотношении примерно 1 к 17 по объему.

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что указанная экстрагирующая среда является смесью, содержащей воду и усилитель фазового разделения, который выбирают из группы, состоящей из алифатических спиртов, ароматических спиртов, гликолей и гликолевых эфиров.

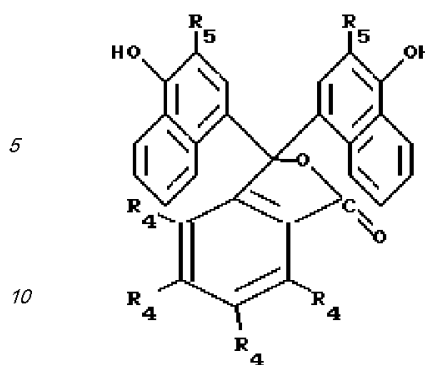
21. Способ по п.20, отличающийся тем, что указанная смесь включает соединение гидроокиси четвертичного аммония.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что окрашенный проявленный маркер нейтрализуют добавлением кислоты для придания маркированному нефтепродукту первоначального вида.

23. Раствор для маркирования нефтепродуктов, содержащий: а) маркер, который приобретает цвет при контакте с проявляющим реагентом, и б) растворитель для указанного маркера, который смешивается с указанным нефтепродуктом, отличающийся тем, что маркер выбран из группы, состоящей из соединений, описываемых формулой I, за исключением тимолфалеина



и формулой II



где R₁ - алкильная или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода;

R₂ и R₃ - водород, алкильные или алкоксильные группы;

R₄ - бром, хлор или водород;

R₅ - атом водорода, или алкильная, или алкоксильная группа, содержащая от одного до восьми атомов углерода.

24. Раствор по п.23, отличающийся тем, что указанный маркер при вводе его в указанный нефтепродукт визуально не обнаружим.

25. Раствор по п.24, отличающийся тем, что указанный растворитель выбран из группы, состоящей из ароматических углеводородов, ароматических спиртов и апротонных растворителей.

26. Раствор по п.25, отличающийся тем, что содержит по весу примерно 5 - 50% маркера и примерно 50 - 95% растворителя.

27. Раствор по п.26, отличающийся тем, что содержит по весу примерно 15 - 25% маркера и примерно 75 - 85% растворителя.

28. Раствор по п.26, отличающийся тем, что содержит по весу примерно 5 - 50% маркера, примерно 0 - 90% ароматических растворителей и примерно 5 - 50% апротонных растворителей.

29. Раствор по п.28, отличающийся тем, что содержит по весу примерно 10 - 30% маркера, примерно 30 - 80% ароматических растворителей и примерно 10 - 40% апротонных растворителей.

30. Раствор по п.29, отличающийся тем, что указанный апротонный растворитель выбран из группы, состоящей из 1-метилпирролидона, N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида.

50

55

60

Таблица 1				
Длина волны				
Пример	Ангидрид кислоты	Фенол	Окраска	в максимуме поглощения
4	Фталевой	2 секбутилфенол	Яркая, пурпурная	571,5 нм
5	Фталевой	2,6 диизопропилфенол	Яркая, красновато- синяя	592,5 нм
6	Фталевой	2,6 дисекбутилфенол	Ярко синяя	593,5 нм
7	Фталевой	2 четвертичный бу- тил 5 метилфенол	Красновато- синяя	597 нм
8	Фталевой	2 п-пропоксифенол	Красновато- синяя	597 нм
9	2,3,4,5 тетра- хлорфталевой	2 изопропил 5 метилфенол	Чисто синяя	621,5 нм
10	Фталевой	1-нафтол	Бирюзово- синяя	655 нм
11	2,3,4,5 тетра- хлорфталевой	1-нафтол	Морской волны	658,5 нм